

활성화에너지점근법의 재고찰 (II) - 예혼합화염영역에서 확산화염구조

김종수*

Activation Energy Asymptotics Revisited (II) - Diffusion-Flame Structure in the Premixed-Flame Regime

Jong Soo Kim*

ABSTRACT

Activation energy asymptotics (AEA) for Linan's premixed-flame regime is revisited in this paper. First, the detailed AEA procedure for the premixed-flame regime is demonstrated, so that the practitioners of AEA could easily apply the method to their own problems. In addition, the controversies surrounding the premixed-flame regime, namely the closure controversy and fast-time instability paradox, are explained. Finally, the limitation of AEA, mainly arising from the wrong prediction of fuel leakage through the reaction zone, is examined and the Zel'dovich-Linan kinetics is introduced as an alternative to meet the needs of modern combustion analysis, where the detailed chemical structure of flame is demanded.

Key Words : Activation Energy Asymptotics (AEA), Zel'dovich Number, Damköhler Number

1. 서론

연소공학은 Zel'dovich학이라고 불려도 손색이 없을 만큼 Zel'dovich의 영향을 연소공학과 관련된 대부분의 기초과학적 분야에서 발견할 수 있다. 이러한 영향가운데에서 화학반응의 활성화에너지가 반응시스템의 열에너지보다 한 차수 크다는 점에 기초하는 활성화에너지점근법(Activation Energy Asymptotics, 이하 AEA)에 대한 물리적 개념을 발견한 것은 아마 가장 중요한 Zel'dovich의 업적일 것이다. 활성화에너지점근법의 기원은 당시 벌어지고 있던 2차 세계대전으로 인해서 정확히 알기는 힘들지만, 예혼합화염의 구조에 대한 기본적인 개념을 수록한 논문이 1938년 Zel'dovich와 Frank-Kamenetskii에 의해서 발표된 것이 가장 오래된 관련자료로 알려져 있다 [1]. 그러나 이들은 큰 활성화에너지를

이용하여 화염의 대류확산지역과 확산-반응지역이 다른 스케일링을 갖고 따로 해석될 수 있음을 보여 주었지만, 실제적인 해석과정에서는 정확한 수학적 기법이 적용되지 못한 한계성도 동반하고 있었다.

수학적으로 정확한 화염해석은 활성화에너지점근법의 물리적 개념이 소개된 후 무려 30년 이상이 지나서 처음 등장하였다. 1970년 Bush와 Fendell은 집합점근해법(Matched Asymptotic Method)을 적용하여 예혼합화염의 폭염(Deflagration) 구조를 해석하였다 [2]. 그러나 활성화에너지점근법이 화염의 구조해석을 위한 대중적 도구로서 확립되는 과정에는 Linan의 공헌이 절대적이다. Linan은 1974년에 발표된 논문을 통해서 확산화염에 적용될 수 있는 활성화에너지점근법을 제시하였다 [3]. 이 해석에서 Linan은 화염에 등장할 수 있는 (1) 확산화염영역(Diffusion-Flame Regime), (2) 예혼합화염영역(Premixed-Flame Regime), (3) 부분연소영역(Partial-Burning Regime) 및 (4) 집화영역

* 한국과학기술연구원 대기차원연구소

† 연락처, kimjs@kist.re.kr

(Ignition Regime)의 네 가지의 고유극한(Distinguished Limit)을 제시하였으며, 이러한 고유극한들은 확산화염뿐만 아니라 예혼합화염 및 점화문제 등 다양한 연소현상에 적용될 수 있는 일반적 해석방법론을 제시하고 있어, 아직까지도 화염구조해석을 위한 지침서로 사용되고 있는 실정이다.

본 논문은 2004년 한국연소학회지에서 발표되었던 “활성화에너지점근법의 재고찰 (I) - 확산화염의 준정상소화조건”의 [4] 연작논문으로서 확산화염영역 다음에 나타날 수 있는 고유극한인 예혼합화염영역에 대한 해석을 다루고 있다. 특히 화염의 구조해석에서 확산화염영역과 예혼합화염영역에 해당하는 고유극한이 매우 자주 등장하므로 이에 대한 구체적인 특성을 잘 파악한다면 매우 유용하게 활용할 수 있을 것이다.

예혼합화염영역을 다루는데 있어서 주의할 점은 확산화염영역을 다룰 때 보다 더 많다. 먼저 예혼합화염영역의 해석을 통해서 얻어진 화염의 구조가 실제적인 화염의 구조와 정성적인 면에서 차이를 보인다는 점이다. 활성화에너지점근법은 근본적으로 열에너지가 화학반응을 제어한다는 개념에 바탕을 두고 있다. 그러나 실제 화염에서는 다양한 중간생성물 및 라디칼이 존재하며 이들의 연쇄반응에 의해서 화학반응이 제어되고 있다. 이와 같이 실제적인 화학반응과 수학적 모델의 괴리로 인해서 여러 가지의 문제점이 예혼합화염영역부터 본격적으로 가시화되기 시작한다.

본 논문에서는 예혼합화염영역에 대한 정확한 해석방법을 제시하고, 이러한 고유영역에서 발생할 수 있는 제반 문제를 살펴본 후에, 변화하고 있는 연소모델링 환경속에서 예혼합화염영역의 해석 및 AEA 해석이 어떻게 활용되어야 하는지의 논의하고자 한다.

2. 문제의 정의

2.1 특성길이와 특성시간

점합점근해법을 시도하기 이전에 채택된 모델의 특성길이와 특성시간을 비교하는 것은 문제에 적합한 고유극한을 찾는 데 큰 도움이 될 수 있다. 일반적인 화염은 온도가 낮아서 화학반응이 동결된 대류-확산지역과 최고온도부근에 존재하는 확산-반응지역으로 나누어 고려될 수 있다. 대류-확산지역의 특성길이는 연소가 진행되는 연료-산화제의 혼합층에 작용하는 확산계수(D)와 스트레인률(a)을 이용하여 $(D/a)^{1/2}$ 으로 주어질 수 있다. 또한 대류-확산지역의 특성시간은 혼합층에 가해진 스트레인률(a)의 역수인 $1/a$ 로 주어진다.

한편, 열적 에너지에 대한 활성화에너지의 비

를 나타내는 Zel'dovich수 (β)가 매우 큰 경우, 화학반응은 최고온도에서부터 전체의 온도차에 대한 온도차가 $O(1/\beta)$ 의 차수가 되는 얇은 지역에 국한된다. 따라서 이러한 지역에서는 대류가 확산보다 한 차수(Order) 작기 때문에 반응과 확산이 균형을 이루는 확산-반응지역이 존재하며, 특성길이는 확산-대류지역보다 한 차수가 작은 $\beta^{-1}(D/a)^{1/2}$ 로 주어지며, 특성시간은 두 차수가 작은 $1/a\beta^2$ 로 주어진다.

2.2 고유극한

전술된 바와 같이 AEA에서는 매우 큰 활성화에너지 덕분에 화학반응율이 온도의 변화에 매우 민감하다. 따라서 화염의 구체적인 구조도 온도의 분포에 따라서 변화하게 된다. 특히 예혼합화염영역은 화염면에서 열에너지의 손실이 주로 한 쪽 반응물이 공급되는 방향으로 발생하는 경우에 마주칠 수 있는 화염구조이다.

확산화염영역에서 확산-반응지역에서 온도분포의 비대칭성은 열손실인자 γ 에 의해서 다음과 같이 정의될 수 있다 [3, 4].

$$\gamma = (1 - A_F - T_\infty) / (1 + A_F) \quad (1)$$

위의 식에 나타나는 변수들은 당량비 A_F 와 연료 공급측 온도 경계온도 T_∞ 로서 정확한 정의는 뒤에 무차원변수가 도입되는 과정에 보다 자세히 설명되어 있다.

이때 $\gamma=0$ 인 경우에는 화염면 양쪽으로 온도 구배가 같으며, $\gamma=1$ 인 경우에는 산화제쪽으로 단열조건이 형성되고, $\gamma=-1$ 인 경우에는 연료쪽으로 단열조건이 형성된다. 예혼합화염영역은 열손실인자 γ 가 ± 1 에 접근할 경우에 발생할 수 있는 극한이다. 일반적인 탄화수소-공기 화염의 경우 당량비 A_F 가 매우 큰 값을 보이게 되므로, $\gamma \rightarrow -1$ 의 극한이 성립할 수 있으며, 이럴 경우, 연료 공급측은 단열조건에 가까우며, 열손실이 주로 산화제 공급측으로 발생하게 된다.

이런 조건에서 연료는 화학반응지역을 통과하면서 산화제측으로 들어섬에 따라서 갑자기 온도가 낮아져서 반응이 동결될 수 있다. 이때 만약 화염에 가해진 스트레인률이 충분히 커서 화학반응지역에 머무를 수 있는 특성유동시간이 짧아지는 경우에는 연료의 누출이 발생할 수 있으며, 준정상소화조건 근처에서 $1 + \gamma = O(\beta^{-1})$ 의 경우에는 연료누출인자 $\alpha_F = O(\beta)$ 이기 때문에, 확산화염영역해석에 대한 고유극한에 위배되는 상황이 발생한다.

예혼합화염영역은 이와 같이 조건에 적용될 수 있는 화염해석의 고유극한이며, 이에 대한 자세한 해석은 지배방정식이 소개된 이후에 자세히

다뤄질 것이다.

2.3 지배방정식과 연계함수

연료 (F)와 산화제 (O)가 반응하여 생성물 (P)과 열 (Q)을 발생시키는



의 총체적 1단계 화학반응의 경우, 일정 밀도조건에서 연료농도 (Y_F)와 산화제농도 (Y_O) 및 온도 (T)에 대한 대항류 유동장에 대한 지배방정식은 다음과 같이 주어질 수 있다.

$$\frac{d^2 Y_F}{dy^2} + 2y \frac{dY_F}{dy} = w \quad (3)$$

$$\frac{d^2 Y_O}{dy^2} + 2y \frac{dY_O}{dy} = w \quad (4)$$

$$\frac{d^2 T}{dy^2} + 2y \frac{dT}{dy} = -w \quad (5)$$

$$w = Da Y_F Y_O \exp[-E^*/R^* T_O^* (1 + qT)] \quad (6)$$

여기에서 상첨자 *가 있는 물리량은 차원이 있는 변수이며, E^* 는 활성화에너지, T_O^* 는 산화제유입 경계 ($y \rightarrow -\infty$)의 온도, q 는 무차원 발열량이고, y 는 무차원화된 축방향의 좌표계이다. 무차원화된 온도 (T)는 $T = (T^* - T_O^*)/qT_O^*$ 로 주어지며, 또한 연료농도 (Y_F)는 산화제유입농도 ($Y_{O-\infty}^*$)와 당량분률 (Stoichiometric Air to Fuel Ratio) (σ)를 이용하여 $Y_F = \sigma Y_F^*/Y_{O-\infty}^*$ 와 같이 무차원화되며, 산화제의 농도 (Y_O)는 $Y_O = Y_O^*/Y_{O-\infty}^*$ 로 무차원화된다. 확산화염의 당량비인 연료의 유입경계 ($y \rightarrow \infty$)에서 연료의 농도는 $A_F = \sigma Y_{F\infty}^*/Y_{O-\infty}^*$ 로 주어진다.

위의 식 (3)~(6)에 대해서 점합점근해법을 직접 시도하는 것도 가능하지만, 연계함수 (Coupling Function)를 도입함으로써, 해석을 훨씬 쉽고 체계적으로 진행시킬 수 있다. 연계함수는 혼합분률 (Mixture Fraction, Z)과 총엔탈피 (Total, Enthalpy, H)에 대해서 다음과 같이 정의될 수 있다 [5].

$$Z = (Y_F - Y_O + 1)/(1 + A_F) \quad (7)$$

$$H = T + Y_O \quad (8)$$

그러면 혼합분률 (Z)과 총엔탈피 (H)의 분포에 대한 지배방정식은 다음과 같다.

$$\frac{d^2 Z}{dy^2} + 2y \frac{dZ}{dy} = 0 \quad (9)$$

$$\frac{d^2 H}{dy^2} + 2y \frac{dH}{dy} = 0 \quad (10)$$

여기서 주목할 사항은 연계함수를 사용하여

주어진 산화제의 농도분포 (Y_O)에 대한 연료의 농도분포 (Y_F) 및 온도분포 (T)를 구하는 것이 AEA를 수행하는 과정에서 점합조건 (Matching Condition)을 보다 쉽고 명확하게 구할 수 있는 장점이 있다는 점이다. 특히 Lewis수 (L)가 1이 아닌 경우에는 연계함수의 지배방정식에 ($1-L$)에 비례하는 비보존항들이 나타나서 연계함수의 도입을 꺼리는 경우가 있음에도 불구하고, 연계함수의 도입이 명확한 해석에 역시 도움이 되고 있다. Lewis수가 1이 아닌 경우에 대한 구체적인 AEA 해석방법은 본 논문과 연결된 추후의 논문에서 다루어질 예정이다.

한편 위의 식 (8)에 주어진 총엔탈피에 대한 정의는 확산화염영역에서 정의되었던 총엔탈피의 정의 $H = T + (Y_F + Y_O)/2$ 와 차이를 보이고 있다 [4]. 확산화염영역에서는 연료 및 산화제농도 모두 화학반응율에 기여를 하지만, 예혼합화염영역의 경우, 확산-반응지역에서 한 차수 높은 농도를 갖는 연료농도분포의 변화에 대한 영향이 훨씬 작기 때문에, 화학반응물이 산화제의 농도 변화에 더욱 민감하게 되며, 따라서 식 (8)과 같은 총엔탈피의 정의가 더욱 편리하다.

연계함수가 도입되는 경우, 식(4), (6), (9), (10)의 연립된 방정식에 다음의 경계조건을 적용할 수 있다.

$$\begin{cases} Y_O = 0, Z = 1, H = T_\infty & \text{as } y \rightarrow \infty \\ Y_O = 1, Z = 0, H = 1 & \text{as } y \rightarrow -\infty \end{cases} \quad (11)$$

일반적으로 A_F 는 어떠한 양의 수일 수 있으나, 탄화수소-공기 화염에 대해서 무차원화된 연료의 농도 A_F 가 일반적으로 1보다 매우 큰 값을 가지므로, 그에 대한 경우를 중심으로 해석이 진행될 예정이다.

혼합분률에 대한 식(9)를 식(11)에 주어진 경계조건에 대해서 풀면, 혼합분률의 분포가

$$Z = 1 - \text{erfc}(y)/2 \quad (12)$$

로 주어지며, Burke-Schumann 화염면의 위치에서는 연료와 산화제의 농도가 모두 "0"이라는 조건으로부터 당량혼합분률 $Z_s = 1/(1 + A_F)$ 의 조건이 성립되므로, Burke-Schumann 극한에 대한 화염면의 위치 y_s 가

$$y_s = \text{erfc}^{-1} \{2A_F/(1 + A_F)\} \quad (13)$$

로 주어진다.

한편 총에너지 H 는

$$\begin{aligned} H &= \frac{\text{erfc}(y)}{2} + T_\infty \left(1 - \frac{\text{erfc}(y)}{2}\right) \\ &= (1 - Z) + T_\infty Z \end{aligned} \quad (14)$$

로 주어진다. 또한 완전연소의 경우 (즉, $Z = Z_s$ 에서 $Y_F = 0$ 와 $Y_O = 0$)를 식(14)에 대입하면, 단

$O(1/\beta)$ 의 차수에 대한 섭동 (Perturbation)이 도입되어야 한다. 그러나 여기에서 연계함수 Z 와 H 를 이용할 경우, 해석을 보다 단순화시킬 수 있다. 연계함수에 대한 지배방정식 (9)와 (10)는 화학반응항을 포함하고 있지 않기 때문에 식 (12)와 (14)에 주어진 Z 와 H 의 분포식은 화학반응의 유한함에 관계없이 내부층과 외부층에 대해서 모두 적용될 수 있다. 따라서 Y_O 에 대한 섭동이 주어진 경우, 그에 대응하는 Y_F 와 T 에 대한 섭동을 연계함수를 이용하여 바로 얻을 수 있다.

확산-대류지역의 외부층의 산화제 농도장에 적용할 수 있는 가장 적합한 전개는 다음과 같이 주어질 수 있다.

$$Y_O^{out} = Y_{O,0} + \beta^{-1}H_p Y_{O,1} + \dots \quad (22)$$

위의 식에서 Y_O 의 전개항 앞에 무차원화된 화염의 온도인 H_p 를 삽입한 것은 대부분의 변수가 일차적으로 H_p 와 유사한 크기로 연동되어 있기 때문에 식을 보다 일관성있게 전개하기 위한 방안이다.

Y_O 에 대한 1차 전개항 (First-Order Expansion)에 대한 지배방정식은

$$\frac{d^2 Y_{O,1}}{dy^2} + 2y \frac{dY_{O,1}}{dy} = 0 \quad (23)$$

로 주어지며, 여기에서 확산-대류지역에서는 화학반응항이 낮은 온도로 인해서 점근적으로 동결된 것으로 취급되기 때문에 화학반응의 효과는 고려되지 않는다. 위의 식을 이용하여 확산-대류지역의 연료공급층 ($Z > Z_p$) 및 산화제공급층 ($Z < Z_p$)에 대해서 위의 식을 각각 풀 경우, $Y_{O,1}$ 은 다음과 같이 주어질 수 있다.

$$Y_{O,1} = \begin{cases} \alpha^- (Z/Z_p) & y < y_p \\ \alpha^+ (1-Z)/(1-Z_p) & y > y_p \end{cases} \quad (24)$$

위의 식에서 α^+ 와 α^- 는 화염면의 연료공급층 및 산화제공급층 경계에서 측정될 수 있는 산화제농도의 섭동량 (Perturbation)을 나타낸다.

참고로 Y_F 와 T 도 식 (22)와 유사하게 다음과 같이 전개될 경우,

$$Y_F^{out} = Y_{F,0} + \beta^{-1}H_p Y_{F,1} + \dots$$

$$T^{out} = T_0 + \beta^{-1}H_p T_1 + \dots$$

연계함수 Z 와 H 에 대한 $O(\beta^{-1})$ 의 전개항 (Expansion)은 존재하지 않으므로,

$$Y_{F,1} = Y_{O,1}, \quad T_1 = -Y_{O,1}$$

로 매우 간단하게 주어진다.

3.2.2 확산-반응지역에 대한 확장

확산-반응지역인 내부층에서도 연계함수가 유

효하므로, 오직 하나의 변수에 대한 섭동만을 고려하면 된다. 반응지역에서는 $Y_{O,0} = 0$ 이므로, Y_O 의 내부층에 대한 $O(\beta^{-1})$ 까지 섭동은 다음과 같이 고려될 수 있다.

$$Y_O^{in} = \beta^{-1}H_p \phi(\xi) \quad (25)$$

위의 식에서 내부층의 확장좌표 (Stretched Coordinate) ξ 는

$$\xi = A\beta(y - y_p) - \lambda \quad (26)$$

로 정의되며, 스케일링 인자 A 와 λ 는 전개식의 단순화를 위해서 추후에 정의될 값들이다.

한편, 식 (25)에 대응하는 반응지역에서의 연료농도 (Y_F^{in})는 혼합분율 (Z)를 고려하여 구할 수 있다. 내부층에서 확장좌표 ξ 를 독립변수로 채택할 경우, 혼합분율은

$$Z = Z_p + \beta^{-1}[Z_p'(\xi + \lambda)/A] + \dots \quad (27)$$

로 전개될 수 있다. 여기에서 혼합분율에 대한 정의인 식 (7)과 내부층에 대한 Y_O 의 전개식인 식 (25)를 대입할 경우 Y_F^{in} 를 구할 수 있으나, Y_F 의 선형차수가 $O(1)$ 이므로 $O(1/\beta)$ 에서의 전개는 고려할 필요가 없다. 따라서 $O(1)$ 만 고려된 Y_F^{in} 는

$$Y_F^{in} = Y_{Fp} + O(\beta^{-1}) \quad (28)$$

주어진다.

한편, 내부층에서 고려되는 온도의 전개식은 총엔탈피의 전개를 고려하여 얻어질 수 있다. 내부층에서 총엔탈피는

$$H = H_p + \beta^{-1}[H_p'(\xi + \lambda)/A] + \dots \quad (29)$$

로 전개되며, 여기에 식 (25)를 대입하면, 내부층에서 온도에 대한 전개식이

$$T^{in} = H_p - \beta^{-1}H_p[\phi + m(\xi + \lambda)] \quad (30)$$

로 주어질 수 있다. 이때 열손실인자 m 은

$$m = -H_p'/AH_p \quad (31)$$

로 정의된다. 아직 내부좌표 ξ 의 정확한 스케일링인자 A 가 결정되지 않아서 정확한 정의는 추후에 접합조건이 얻어진 다음에 알 수 있을 것이다. Fig. 1에 주어진 바와 같이, $m=0$ 인 경우는 화염의 후류 (즉, 연료공급층)로 단일 조건이 형성된 경우를 나타낸다 (즉, $H_p' = 0$). 한편 연료공급층에서 매우 큰 열전달이 없다면, 대부분의 화염의 경우에는, 후류쪽으로 비교적 작은 열손실이 발생하기 때문에, m 은 일반적으로 작은 양수를 갖는다.

지금까지의 전개식에서도 확장변수로 채택된 Zel'dovich 수 β 가 아직 정의 되지 않고 있다. Zel'dovich 수를 정의하기 위해서는 식 (30)에 있는 온도의 전개식을 식 (6)에 주어진 Arrhenius 형 화학반응률에 대입하여야 하며, 이때 내부층

의 확장변수로 표현되는 지수함수가 $\exp[-(\phi + m\xi)]$ 로 표시될 수 있도록 Zel'dovich 수를 정의하면,

$$\beta = (E^*/R^*T_O^*)qH_p/(1 + qH_p)^2 \quad (32)$$

로 주어진다.

지금까지 내부층에 대해서 전개된 식 (25-32)의 변수와 인자를 식(4)와 (6)에 대입할 경우, 내부층에서의 지배방정식을 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$\frac{d^2\phi}{d\xi^2} = \Lambda\phi \exp[-(\phi + m\xi)] \quad (33)$$

Λ 는 축소 Damköhler 수로서

$$\Lambda \equiv \frac{Da Y_{Fp}}{A^2 \beta^2} \exp(-m\lambda) \exp\left[-\frac{E^*/R^*T_O^*}{1 + qH_p}\right] \quad (34)$$

로 정의된다. 위의 식 (34)에서 내부좌표계의 식 (26)에 등장하는 스케일링 인자 A 와 λ 의 영향이 여전히 나타나고 있음을 알 수 있으며, 이들 인자가 접합조건에 의해서 정확히 정의된 후에는 식 (34)를 이용하여 Da 를 $O(1)$ 의 정확성을 갖고 얻을 수 있다.

위에 제시된 예혼합화염영역의 내부층에 대한 지배방정식이 의미가 있기 위해서는 축소 Damköhler 수 Λ 가 $O(1)$ 의 차수를 갖는 물리량으로 정의가 되어야 한다. 이르기 위해서는 β 가 무한대로 접근함에 따라서 Da 도 식 (34)의 조건에 적합하게 무한대로 동시에 접근하여야 한다. 즉, 예혼합화염영역은 β 와 Da 가 동시에 무한대로 접근하는 이중극한에 대한 한 고유극한으로서 특히 축소 Damköhler 수 Λ 가 $O(1)$ 의 차수를 갖는 극한을 가리킨다. 또한 Damköhler 수 Da 가 식 (34)에 주어진 것 보다 $O(\beta)$ 만큼 높은 경우가 확산화염영역 (Diffusion-Flame Regime)에 해당된다.

고유치 (Eigenvalue) Λ 가 $O(1)$ 이라는 사실은 Da 를 $O(1)$ 의 정확성을 갖고 예측하는데는 도움이 되지 않지만, 예혼합화염영역에서 화염구조의 정성적 특성을 예측하는데 큰 도움이 될 수 있다. 즉, Λ 이 열손실 인자 m 의 함수로 주어지나, 대부분 우리의 관심이 집중되는 범위에서 고유치 Λ 는 거의 변화하지 않는다. 따라서 Λ 를 일정한 값으로 가정하더라도 화염의 정성적 변화를 예측하는 것은 충분히 가능하다고 할 수 있다.

3.2.3 접합조건

내부층의 해와 외부층의 해를 접합함으로써, 두 해석층의 각 해석 차수에 대한 경계조건과 점프조건을 얻을 수 있다. 접합조건은 내부층 및 외부층의 해를 내부층의 경계지역 (즉, $\xi \rightarrow \pm\infty$)

와 $y \rightarrow y_p^\pm$ 의 이중 극한)에서 기울기와 변위 (Displacement)를 순차적으로 접합시켜서 얻을 수 있다.

먼저 외부층과 내부층의 경계지역에서 확산-대류지역의 연료농도의 해의 거동을 표현하면 다음과 같이 주어질 수 있다.

$$Y_O^{out} = \begin{cases} \beta^{-1} H_p \{0(\xi + \lambda) + \alpha^+\}; & y \rightarrow y_p^+ \\ \beta^{-1} H_p \left\{ -\frac{Z_p'}{Z_p H_p} \frac{\xi + \lambda}{A} + \alpha^- \right\}; & y \rightarrow y_p^- \end{cases} \quad (35)$$

위의 전개식을 식 (25)에 주어진 Y_O^{in} 과 접합시키면, 식 (33)에 대한 경계조건을 얻을 수 있다.

$$\phi = \begin{cases} \alpha^+ & \xi \rightarrow \infty \\ -\frac{Z_p'}{AZ_p H_p} (\xi + \lambda) + \alpha^- & \xi \rightarrow -\infty \end{cases} \quad (36)$$

위에 주어진 접합조건을 보다 단순화시키기 위해서 이제 스케일링 인자 A 와 λ 가 아래와 같이 정의된다.

$$A = Z_p'/Z_p H_p, \quad \lambda = \alpha^- \quad (37)$$

여기에서 스케일링인자 A 는 물리적으로 반응면으로 들어가는 산화제 확산전달률을 나타낸다. 따라서 열손실인자 m 은

$$m = -H_p'/AH_p = (1 - T_\infty)Z_p \quad (38)$$

로 정의되며, 반응면으로 들어오는 화학에너지의 전달률에 대한 후류방향의 열손실률을 의미한다.

이와 같이 모든 인자가 정의될 경우, 내부층에 대한 지배방정식은

$$\frac{d^2\phi}{d\xi^2} = \Lambda\phi \exp[-(\phi + m\xi)] \quad (39)$$

$$\begin{cases} \phi_\xi \rightarrow 0 & \xi \rightarrow \infty \\ (\phi + \xi) \rightarrow 0 & \xi \rightarrow -\infty \end{cases}$$

로 주어진다. 위의 식 (39)는 2차미분방정식에 고유치 Λ 가 있는 경우로서, $\xi \rightarrow \infty$ 경계에 한 개의 경계조건이 그리고 $\xi \rightarrow -\infty$ 경계에 두개의 경계조건이 있어서 미분방정식과 고유치 모두를 구할 수 있다. 또한 $\xi \rightarrow \infty$ 경계로 발생하는 산화제의 누출량을 나타내는 α^+ 는 해석의 결과로부터 자동적으로 얻을 수 있다.

3.2.4 고유치 Λ 에 대한 해

위의 식 (39)는 내부층의 분포함수 ϕ 와 고유치 Λ 를 m 의 함수로 얻는 문제이며, 고유치에 대한 정의

$$\Lambda \equiv \frac{Da Y_{Fp} Z_p^2 H_p^2}{Z_p'^2 \beta^2} \exp(-m\alpha^-) \times \exp\left[-\frac{E^*/R^*T_O^*}{1 + qH_p}\right] \quad (40)$$

를 통해서 Damköhler 수 Da 를 구할 수 있다.

식 (39)는 $m < 0.5$ 에 대해서 해가 존재하는 것으로 밝혀졌다. 특히 Linan은 다양한 m 의 범위에 대해서 고유치 Λ 를 제시하고 있다. 특히 $-0.2 < m < 0.5$ 의 범위에 대해서는

$$\Lambda = \frac{1}{2} \exp(-f) \quad (41)$$

$$f = 1.344m - \frac{4m^2(1-m)}{1-2m} + 3m^2$$

$$- \ln(1-4m^2)$$

이 제안되고 있으며, 식 (41)은 실용적으로 관심이 있는 대부분의 혼합조건의 화염 해석에 적용될 수 있는 고유치 $\Lambda(m)$ 의 관계식이다.

또한 $m = 0$ 근처의 조건에 대해서는

$$\Lambda = \frac{1}{2} (1 - 1.344m) \quad (42)$$

의 점근식이 성립되는데, 위의 고유치는 다음과 같은 섭동해석에 의해서 얻어질 수 있다.

매우 작은 m 에 대해서는 식 (39)를 m 에 의해서 아래와 같은 전개식을 이용하여 확장할 수 있다.

$$\phi = \phi_0 + m\phi_1 + \dots, \quad (43)$$

$$\Lambda = \Lambda_0(1 + m\ell + \dots)$$

위의 확장된 변수를 식 (39)에 대입할 경우, $O(1)$ 과 $O(m)$ 에 대한 지배방정식이 아래와 같이 주어질 수 있다.

$$\frac{d^2\phi_0}{d\xi^2} = \Lambda_0\phi_0 \exp(-\phi_0) \quad (44)$$

$$\begin{cases} \phi_0 \rightarrow 0 & \xi \rightarrow \infty \\ (\phi_0 + \xi) \rightarrow 0 & \xi \rightarrow -\infty \end{cases}$$

$$\mathcal{L}(\phi_1) = \Lambda_0\phi_0 \exp(-\phi_0)(\ell - \xi) \quad (45)$$

$$\phi_1(\xi \rightarrow \pm \infty) \rightarrow 0$$

여기에서 식 (45)에 나타나는 선형작용자 (Linear Operator) \mathcal{L} 은

$$\mathcal{L} = \frac{d^2}{d\xi^2} - \Lambda_0(1 - \phi_0) \exp(-\phi_0) \quad (46)$$

로 주어진다. 위의 식 (44)와 (45)에 주어진 $\xi \rightarrow \infty$ 의 경계조건은 식 (39)에 주어진 경계조건 보다 강한 $\phi \rightarrow 0$ 가 채택되었으며, 이러한 경계조건은 후류가 단열될 경우, 반응물의 누출이 없다는 조건 (즉, $\alpha^+(m=0) = 0$)을 나타낸다.

먼저 선형차수의 관계식 (44)는 에너지적분을 이용하여 선형차수의 고유치 Λ_0 를 얻을 수 있다.

식 (44)의 양변에 $\phi_{0,\xi} = d\phi_0/d\xi$ 를 곱할 경우,

$$\frac{1}{2} \frac{d\phi_{0,\xi}^2}{d\xi} = \Lambda_0\phi_0 e(-\phi_0) \frac{d\phi_0}{d\xi}$$

이 얻어질 수 있으며, 위의 식을 $-\infty < \xi < \infty$ 에 대해서 적분할 경우,

$$\int_{-1}^0 d\phi_{0,\xi}^2 = \int_{-\infty}^0 2\Lambda_0\phi_0 e(-\phi_0) d\phi_0$$

에 의해서 선형차수의 고유치

$$\Lambda_0 = 1/2 \quad (47)$$

이 얻어진다.

한편 $O(m)$ 차수에 대한 선형미분방정식 (44)는 선형작용자 \mathcal{L} 의 균일해 (Homogeneous Solution) $\phi_h(\mathcal{L}(\phi_h) = 0)$ 에 대한 우변 불균일 항의 투영 (Projection)이 "0"이 될 경우에만 물리적으로 의미있는 ϕ_1 의 해가 존재하게 된다. 여기에서 균일해 ϕ_h 은 선형작용자가 식 (44)의 ξ 에 대한 미분에서 얻어질 수 있다는 사실을 이용할 경우, 간단하게

$$\phi_h = d\phi_0/d\xi \quad (48)$$

로 주어지게 되며, 따라서 식 (44)의 해가 존재하기 위한 적합조건은

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Lambda_0\phi_0 \exp(-\phi_0)(\ell - \xi)\phi_{0,\xi} d\xi = 0 \quad (49)$$

이 된다. 여기에서 각 항에 대해서 적분을 실시하면 고유치의 1차 전개항 ℓ 을 아래와 같이 얻을 수 있다.

$$\ell = - \int_{-\infty}^{\infty} \phi_0 \exp(-\phi_0)\phi_{0,\xi} \xi d\xi = -1.3440 \quad (50)$$

위에서 얻어진 Λ_0 와 ℓ 를 이용할 경우, 식 (42)에 주어진 고유치 Λ 의 m 에 대한 2항-전개식 (Two-Term Expansion)을 얻을 수 있다.

3.2.5 Closure에 대한 혼란

식 (39)에 대한 고유치 Λ 가 열손실인자 m 의 함수로 주어졌으므로, 식 (40)을 이용해서 Damköhler수를 얻을 수 있다. 식 (40)을 Da 에 대해서 다시 정리하면,

$$Da \equiv \Lambda \frac{Z_p^2 \beta^2}{Y_{Fp} Z_p^2 H_p^2} \exp(m\alpha^-) \times \exp[(E^*/R^* T_O^*) / (1 + qH_p)] \quad (51)$$

로 Da 가 주어질 수 있다.

그럼에도 불구하고 아직 도 식 (51)에는 미지수 α^- 가 남아있는데, α^- 에 따라서 Da 가 $O(1)$ 의 다른 값을 가질 수 있다. 이러한 문제에 대한 해결책으로 다양한 형태의 Closure가 제시되고 있다. (사실 Closure가 아닌 정확한 해석절차이지만) 먼저 Linan의 논문에서는 $\alpha^- = 0$ 을 채택하

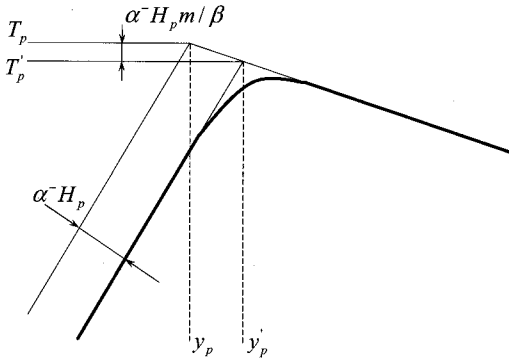


Fig. 2 Two different representations for an identical flame structure

여 Da 를

$$Da \equiv A \frac{Z_p^2 \beta^2}{Y_{Fp} Z_p^2 H_p^2} \exp \left[\frac{(E^*/R^* T_O^*)}{(1 + qH_p)} \right] \quad (52)$$

로 제시하고 있다 [3]. 또한 다른 연구자는 $\alpha^- = \alpha^+$ 의 관계식을 도입하여 식 (51)을 활용하고 있으나, 이런 경우에는 α^+ 도 m 함수로 얻어야 하는 추가적인 수치해석의 부담이 따르게 된다. 따라서 실제적으로 활용하는 경우에는 Linan과 같이 반응면의 상류지역에 대한 변위를 없애는 조건을 채택하는 것이 (즉 식 (52)를 채용하는 것이) 가장 좋은 방법이다.

이와 같이 α^- 를 설정하는 방법에 따라서 Da 가 달라지는 문제를 일부의 연구자는 Closure 문제라고 지칭하면서, α^- 를 설정할 수 있는 추가적인 관계식을 찾기 위해서 노력한 경우가 있었으며, 이러한 경우의 대표적인 예가 Law, Chao와 Umemura가 제시한 방법이다 [6]. 그러나 이러한 모든 노력은 화염구조 해석에 대한 정확한 접합점근법의 특성을 고려하지 않은 결과임이 밝혀졌다 [7].

활성화에너지점근법을 이용하여 화염의 구조 해석을 하는 경우에 Damköhler수를 $O(1)$ 의 정확성을 갖고 얻기 위해서는 화염의 구조가 $O(1/\beta)$ 의 정확성을 갖고 정의되어야 한다. 따라서 α^- 에 대한 설정은 화염구조에 대한 $O(1/\beta)$ 의 설정을 달리하는 것이므로, 궁극적으로 Damköhler 수도 $O(1)$ 의 차이를 보일 수 있다.

이를 달리 설명하면, $O(1/\beta)$ 까지 같은 화염구조는 $O(1)$ 에서 동일한 Da 를 보일 것이며, 식 (51)은 실제로 이러한 특성을 보이고 있다. 이를 보다 정확히 설명하기 위해서 Fig. 2와 같이 $O(1/\beta)$ 에서 동일한 화염구조를 달리 표현한 경우를 비교하면 쉽게 이해가 갈 수 있다.

Figure 2와 같이 굵은 실선으로 나타난 화염구조를 다음의 두 가지의 방법으로 표현할 수 있다. (1) 먼저의 경우가 y_p 에 T_p 의 화염온도를 갖고 $O(1/\beta)$ 에서 $H_p \alpha^-$ 의 변위를 갖는 경우이고, (2) 다른 경우가 y_p' 에 T_p' 의 화염온도를 갖고 $O(1/\beta)$ 에는 0의 변위를 갖는 경우이다. 이런 경우, T_p 와 T_p' 사이에는 $mH_p \alpha^- / \beta$ 의 차이를 보이게 된다. 이러한 모든 인자를 식 (51)에 대입하여 Da 를 산출할 경우, 두개의 Da 는 $O(1)$ 에서 동일한 값을 보이게 된다.

결론적으로 예혼합화염영역에서는 Closure에 대한 문제점이 없으며, 단지 연구자는 화염의 구조를 $O(1/\beta)$ 까지 정확히 정의하여야 Da 를 $O(1)$ 의 정확성을 갖고 얻을 수 있다는 점에 주의할 필요가 있다.

이러한 모든 혼돈을 피하고 싶으면, Linan과 같이 상류측의 변위를 $\alpha^- = 0$ 로 설정하는 것이 가장 간편할 뿐만 아니라, 반응면의 위치를 상류측 온도 및 산화제 농도분포의 연장선상에 둔다는 점에서도 반응면 위치를 보다 타당하게 설정하는 것으로 생각될 수 있다.

AEA 해석의 적합성을 보다 명확히 파악하기 위해서는 확산화염영역을 고려하는 것이 매우 유용하다. 확산화염영역에서는 Damköhler수를 $O(1)$ 의 정확성을 갖고 지정을 하면, 화염의 온도, 연료 및 산화제에 대한 섭동량을 $O(1/\beta)$ 의 정확성을 갖고 구할 수 있다. 즉 $O(1/\beta)$ 의 정확성을 갖는 화염구조에 대한 Damköhler수의 $O(1)$ 정확성의 관계가 여기에도 성립하게 된다.

사실 Linan이 제시한 확산화염에 대한 네 가지의 AEA 고유극한은 $O(1)$ 에서 차이를 보이는 네 가지의 화염구조에 대해서 각각 $O(1/\beta)$ 의 정확성을 갖고 화염구조를 정의할 경우 그에 대응하는 Damköhler수를 $O(1)$ 의 정확성을 갖고 찾아내는 방법이라고 할 수 있다 [3].

3.2.6 예혼합화염영역의 일반적 특성

식 (52)에 주어진 예혼합화염영역에 대한 해는 확산-반응지역에서 $Y_O = O(\beta^{-1})$, $Y_F = O(1)$ 이라는 고유극한을 채택하여 얻은 결과이다. 그러나 식 (52)는 이러한 예혼합화염영역과 접한 다른 고유극한, 즉 확산화염영역 및 부분연소영역에서도 정성적으로 타당한 결과를 제시하고 있다는 점에 주목할 필요가 있다.

먼저 $Da \rightarrow \infty$ 에 해당하는 Burke-Schumann 극한을 식 (52)에서 회복할 수 있다. 즉, Burke-Schumann 극한의 경우 $Y_{Fp} \rightarrow 0$ 이므로, 식 (52)에서 $Da \rightarrow \infty$ 가 얻어질 수 있다. 또한 확

산화염영역에 해당하는 $Y_{fp} = O(\beta^{-1})$ 의 극한을 적용하면, 외부층인 대류확산지역과 연관된 모든 변수는 $O(1)$ 의 차수에서 당량혼합분률, 즉 $Z = Z_s$, 위치에서의 값을 취하게 되며, Da 도 확산화염영역에 해당하도록 식 (52)보다 β 에 대해서 한 차수 높은 값을 보이게 된다.

이와 같이 작은 연료의 누출에 대해서 확산화염영역 및 Burke-Schumann 극한이 정성적으로 대응될 지라도 (즉, 같은 차수를 보유하고 있음) $O(1)$ 의 정확성을 갖고 Da 를 얻을 수 있는 것은 보장되지 않는다. 즉, 같은 Da 에 대해서 예혼합화염영역의 해는 화염구조를 $O(1)$ 의 정확성을 갖고 예측은 할 수 있으나, $O(1/\beta)$ 의 정확성은 보장하지 못하고 있다.

한편 연료의 누출량이 지속적으로 증가할 경우, 반응면의 위치는 보다 연료측 경계에 접근하게 되며, 이에 따라서 상류측 (즉, 산화제측)으로 발생하는 에너지의 유입 및 예열량이 상대적으로 감소하여, 양측으로 열손실이 같아지는 $m \rightarrow 0.5$ 의 극한에 접근하게 된다. 이러한 경우, 반응면을 통과하는 산화제도 연료와 마찬가지로 갑자기 낮아지는 온도 때문에 반응이 갑자기 동결되어 산화제가 연료측으로 누출되게 되며, 궁극적으로 산화제의 누출량이 $O(1)$ 이 되는 경우에는 다른 고유극한인 부분연소영역 (Partial-Burning Regime)에 도달하게 된다.

이와 같은 특성은 식 (39)에 대한 Linan의 해에서 이미 밝혀진 바가 있다 [3]. Linan은 $m \rightarrow 0.5$ 의 경우 산화제의 $O(1/\beta)$ 차수의 누출량에 해당하는 α^+ 가

$$\alpha^+ = 1/(1 - 2m) \tag{53}$$

의 점근적 특성이 있음을 보여주었다. 따라서 $1/2 - m = O(\beta^{-1})$ 의 지역에서는 산화제 (Y_o)의 누출량이 $O(1)$ 의 값을 갖게 되며, 예혼합화염영역이 이미 부분연소영역에 진입하였음을 보여주고 있다. 또한 m 이 0.5에 점근함에 따라서 산화제의 누출량도 계속 증가하기 때문에, 동일한 열손실을 보이는 궤적을 따라서 연료와 산화제의 누출이 지속적으로 증가할 수 있는 부분소화영역의 특성을 회복할 수 있다.

지금까지 보여주었던 예혼합화염영역에 대한 해석은 정상상태의 화염구조에 대한 해석으로 국한되었다. 그러나 내부층인 확산-대류지역의 특성시간은 외부층의 대류-확산지역의 특성시간보다 $O(\beta^{-2})$ 만큼 짧으므로, 대부분의 비정상 상태에 대해서도 내부층은 준정상상태를 유지할 수 있으며, 식 (52)는 그대로 유효하게 된다. 단지 외부층의 영향을 나타내는 혼합분률, 연료의 농도 및 총엔탈피 등은 비정상 대류-확산 균형을

고려하여 얻어져야한다. 그러면 식 (52)는 비정상상태의 화염구조의 외부층을 해석할 경우 반응면에 대한 점프조건으로 채택되어 화학반응의 영향을 나타내게 된다.

또한 예혼합화염영역은 주변의 확산화염영역 및 부분연소영역에서도 정성적으로 타당한 결과를 제시하므로 비정상상태에서 전개되는 화염의 천이를 모사할 경우, 일반적으로 적용될 수 있는 반응면의 점프조건으로 채택될 수 있다. 이와 같은 방법은 음향파 등이 존재하는 맥동연소기나 로켓연소에서 화염의 거동을 예측하는데 매우 유용하게 적용될 수 있는 방법론이다.

3.2.7 Fast-Time Instability Paradox

Linan의 예혼합화염영역에 대해서 Closure의 혼란이외에 또 다른 혼란을 야기한 문제가 Fast-Time Instability 문제이다. Peters는 식 (39)에 주어진 예혼합화염영역의 지배방정식에 대한 선형안정성 해석을 수행하였다 [8]. 식 (39)에 대한 안정성 해석에는 내부층인 확산-반응지역의 특성시간 및 특성길이를 무차원화된 확장시간 및 좌표가 사용되었으며, 내부층의 시간이 외부층보다 빠르기 때문에 일반적으로 Fast-Time Instability라고 불리기도 한다. 예혼합화염영역의 지배방정식 (39)의 해에 대한 섭동량의 안정성을 열손실 인자 m 의 함수로 얻은 Peters의 안정성 해석의 결과는 모든 $m > 0$ 에 대해서 내부층의 화염구조가 불안정하다는 결과를 제시하였다.

그러나 우리는 후류방향으로 열손실이 발생하는 예혼합화염 및 예혼합화염영역에 해당하는 많은 확산화염을 실험적으로 관찰하여 왔으며, 이러한 실험적 결과와 안정성 해석의 결과가 서로 상충되는 문제점을 발견하게 되었다.

이러한 Fast-Time Instability의 모순은 후에 Kim에 의해서 해결이 되었다 [9]. 식 (39)에서 열손실인자 m 은 $O(1)$ 의 양이며, $m = O(1)$ 의 조건에서는 Peters의 해석은 타당한 것이 밝혀졌다. 그러나 $m = O(\beta^{-1})$ 인 m -공간의 내부층에서는 다른 물리적 현상이 존재한다. 이 경우에는 섭동량의 증가율 σ 가 점근적으로 $O(\beta^{-2})$ 의 차수를 갖게 되며, 이렇게 느리게 섭동량이 증가하는 경우에는 내부층보다 $O(\beta^{-2})$ 만큼 느리게 변화하는 외부층의 영향이 내부층에 영향을 미치게 된다. 따라서 외부층인 대류-확산지역의 영향이 고려되는 $m = O(\beta^{-1})$ 인 극한에 대한 새로운 안정성 해석의 결과는 m 이 $O(\beta^{-1})$ 이지만 양수에 해당하는 조건에서 식 (39)의 안정성이 상실되는 것을 보여주었다. 따라서 후류로의 열손실이 너무 크지 않은 조건에서는 안정적인 예혼합화염 및 예혼합화염영역의 확산화염이 존재할 수

있으며, 이러한 결과는 그간에 혼란을 야기하였던 Fast-Time Instability의 모순을 제거하였다.

4. AEA의 한계와 대안

앞에서 설명된 바와 같이 AEA의 예혼합화염 영역은 매우 다양한 범위에 적용할 수 있는 준정상적 확산-반응지역의 해를 제공하는 장점이 있다. 그럼에도 불구하고, 화학반응이 열적 분포에 의해서 결정되는 특성 때문에 현실과 동떨어진 예측결과를 낳기도 한다. 여기에서는 이러한 문제점과 이에 대한 대안을 검토해보기로 한다.

4.1 연료누출의 문제점

이미 AEA 해석을 통해서 보여준 바와 같이 대부분의 탄화수소계 연료를 채택하는 화염에 대해서 AEA는 연료가 먼저 누출되는 결과를 제시하고 있다. 그러나 이러한 예측은 실제의 화염에 대한 측정결과와 배치되는 특성을 보이고 있다.

추진과 같이 열 및 유체역학적 성능이 가장 중요한 관심사이던 연소공학 초기와 달리 최근의 연소기술은 열-유체역학적 성능이외에도 환경친화적 성능이 요구된다. 따라서 화염의 상세한 화학종분포를 파악할 필요성을 AEA는 만족시켜주지 못하는 문제점이 있으며, 이러한 문제점을 극복할 수 있는 새로운 화염구조해석의 방법론이 요구되고 있다.

실제의 화염에서 연료보다 산화제가 먼저 누출되는 것은 연소현상과 관련된 화학반응의 특성에 기인한다. 실제의 연소는 연료가 산화제와 충돌하여 생성물로 바로 산화되지 않고 여러 단계의 연쇄반응을 통해서 연료가 산화된다. 이러한 과정 중에서 연료와 산소의 반응에 가장 크게 영향을 주는 반응이 연료 및 산화제가 라디칼(주로 H , O , OH)와 충돌하여 보다 작은 분자로 전환되는 과정이며, 이 경우, 연료가 라디칼과 반응하는 $F+R$ 의 반응이 산소가 라디칼과 반응하는 O_2+R 의 반응보다 매우 빠르기 때문에, 특성유동 시간이 충분히 길지 않은 경우에는 산소의 누출이 먼저 발생하게 된다.

이와 같은 연료 및 산화제의 누출 특성은 특히 NO_x 의 예측에 매우 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. Zel'dovich가 제안한 Thermal NO_x 생성기구에서 NO_x 의 생성율은 온도 및 산소의 농도에 의해서 좌우된다. 만약 AEA가 채택될 경우, 비교적 온도가 높게 유지되는 반응지역의 연료공급측에서 산화제의 누출량이 거의 없으므로 NO_x 의 생성율이 낮게 예측되는 대신에, 실제의 상세 화학반응은 온도가 높은 연료공급측에 산화제가 누출되어 비교적 넓은 지역에서 NO_x 가 생성될 수 있는 조건이 형성되는 것을 예측하

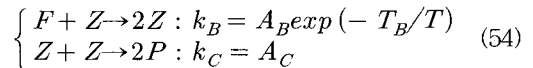
고 있다.

이와 같이 중간생성물을 포함하는 다양한 화학종의 정확한 분포가 요구되는 현대의 연소공학에서 AEA의 입지는 점차 줄어들고 있는 실정이다. 따라서 AEA를 실용적인 연소문제에 적용할 경우에는 열적 성능이 주요 관심인 분야로 국한되고 있는 실정이다.

4.2 Zel'dovich-Linan 모델

AEA에 대한 대안으로 Zel'dovich-Linan의 2단계 화학반응모델이 고려될 수 있다. 일면 1단계 화학반응모델인 AEA의 창시자 및 완성자가 Zel'dovich와 Linan이란 점을 고려하면, 이들이 AEA의 대안모델도 제시하고 있다는 점은 매우 특이하다고 할 수 있다. 먼저 Zel'dovich는 연쇄반응에 지대한 업적이 있다는 점을 파악하여야 한다. Zel'dovich는 연쇄반응에 의한 Thermal NO_x 생성기구를 개발하였으며, 연쇄반응이론을 적용하여 핵폭발을 위한 우라늄의 임계질량 및 초신성의 임계질량을 예측한 것으로도 유명하다. 한편 Linan은 Zel'dovich가 제안하였던 2단계 반응메카니즘을 더욱 발전시켜 현재 Zel'dovich-Linan 메카니즘으로 알려져 있는 2단계 반응기구를 정립하였다.

Zel'dovich-Linan 메카니즘은 경우에 따라서 약간의 차이를 보이고 있지만 기본적인 구성은 아래와 같다 [10].



위와 같은 2단계 반응메카니즘에서 연료의 분해를 나타내는 1단계 반응은 Chain Branching의 특성도 보이고 있으며, 더욱 중요한 것은 비교적 큰 활성화에너지를 보유하고 있어서 매우 얇은 지역에 국한되어 화학반응이 진행되는 점이다. 한편 Chain Recombination의 특성을 보이고 있는 2단계의 반응에서는 활성화에너지가 없어서 매우 넓은 지역에 화학반응이 분포할 수 있다.

앞에서 제시된 2단계 반응은 대부분의 탄화수소계 연료의 산화과정에 적용될 수 있는 것으로 알려져 있으며, 이에 대한 대표적인 적용사례가 Peters와 Williams가 메탄화염에 대해서 적용한 Rate-Ratio Asymptotics (RRA)이다 [11].

또한 최근 Dold는 Zel'dovich-Linan 메카니즘을 이용한 화염안정성 해석을 수행하여 다단계 화학반응의 적용분야를 확대하고 있다 [12].

4.3 난류연소모델과의 연관성

Zel'dovich-Linan 메카니즘과 같은 실제 연소 반응과 유사성이 강한 화학반응메카니즘의 도입은 최근의 연소기술과 매우 깊은 연관성을 보이고 있다. 탁월한 열적 성능 및 저공해 성능으로

인해서 관심을 끌고 있는 순산소연소기술, MILD Combustion 및 HCCI 연소기술 등은 모두 층류 화염소모델과 같이 매우 얇은 지역에 화학반응을 집중시키는 것이 아니라 강한 난류에 의해서 화학반응을 분산시켜, 연료와 산화제의 혼합을 촉진함과 동시에 균일한 열전달을 가능하게 해서 오히려 화염의 최고온도를 떨어뜨려 NOx와 매연의 발생을 동시에 제어하고자한다.

이러한 연소조건에서는 난류특성길이보다 화염이 매우 얇다는 층류화염소모델의 가정이 성립되기가 어려우며, 따라서 높은 활성화에너지 때문에 얇은 반응면이 당연시되던 AEA도 타당성이 감소되고 있다.

반면 앞에서 소개된 Zel'dovich-Linan 메카니즘과 같이 빠르고 얇은 Chain Branching (동시에 연료의 분해도 발생) 지역과 비교적 느리고 두꺼운 Chain Recombination 지역으로 구성된 2 단계 반응은 위와 같은 점단 연소시스템에서 발생하는 제반 현상을 모델링하는데 적절한 것으로 파악되고 있다. 향후에는 이와 같이 연소반응과 물리화학적으로 부합되는 다단계 반응을 이용한 화염구조의 해석이 더 많이 수행될 필요가 있다.

4.4 향후 AEA의 역할

이미 1단계 반응에 기초를 둔 연소의 해석은 적용할 수 있는 영역 및 수요가 급격히 감소하고 있으며, 향후에는 다단계 반응을 이용한 연소모델링이 더욱 많이 실시될 것으로 보인다. 이러한 상황에서도 AEA는 아직도 유용한 도구라는 점을 명심할 필요가 있다.

앞에서 소개된 Zel'dovich-Linan 메카니즘에서 Chain Branching 지역의 구조는 AEA의 예혼합화염영역과 동일한 특성을 보이고 있다. 즉, 연료가 반응을 제어하는 부족한 화학종의 역할을 하며, 후류지역에서 확산되는 라디칼은 반응면에서도 풍부한 화학종의 역할을 하게 되어, 국부적인 화학반응지역의 구조는 AEA의 예혼합화염영역과 일치한다.

비록 다단계 반응이 제시되었다고 하더라도, 단위반응에는 높은 활성화에너지가 중요한 역할을 하고 있으며, 이러한 반응은 주로 화학반응의 시작을 제어하는 역할을 수행하고 있다. 따라서 AEA는 이와 같은 단위반응의 구조를 해석하는 도구로서 향후에도 매우 중요한 위치를 차지할 것이 명백하다.

5. 결론

본 논문은 작년에 발표되었던 “활성화에너지점근법의 재고찰 (I) - 확산화염의 준정상소화조건”의 연작논문으로서, 확산화염영역

대한 활성화에너지점근법을 소개하고 있다.

먼저 예혼합화염영역이 발생할 수 있는 전제 조건, 즉 매우 큰 당량비에 의해서 한 방향으로 집중되는 열손실이 반응물의 비대칭적 누출을 발생시킬 수 있다. 이러한 조건에서 확산-반응지역에서 $Y_O = O(\beta^{-1})$, $Y_F = O(1)$ 에 해당하는 고유극한이 예혼합화염영역이다. 일단 예혼합화염영역이 정의된 후에는 예혼합화염영역에 대한 AEA 해석의 과정을 단계별로 제시하여, 향후 독자들이 AEA 해석을 혼돈없이 사용할 수 있는 지침서로서 활용될 수 있다.

또한 AEA 예혼합화염영역에 대한 해석적 혼란, 즉 closure에 대한 혼란과 fast-time instability paradox에 대한 내용과 정확한 문제점을 설명하여 이들에 대한 독자의 혼란을 제거하였다.

마지막으로, AEA 특히 예혼합화염영역이 갖고 있는 화염해석상의 한계와 이를 극복할 수 있는 방안으로 Zel'dovich-Linan 메카니즘과 같은 다단계 화학반응모델의 중요성을 강조하였다.

특히, 변화하는 최신 연소기술에 대한 해석모델로서 AEA 및 flamelet 모델에 기반을 둔 난류 연소모델의 입지가 점차 줄어들고 있다는 점에서 새로운 다단계 화학반응모델을 연소해석에 적용하는 기법을 개발하는 것은 연소이론이 지속적으로 발전하기 위한 중요한 방향성일 것이다.

후 기

이 연구(논문)은 과학기술부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어연구개발사업(수소에너지사업단)의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] Y. B. Zel'dovich and D. A. Frank-Kamenetskii, *Zhur. Fiz. Khim.* 12, 1938, pp. 100.
- [2] W. B. Bush and F. E. Fendell, *Combust. Sci. Technol.* 1, 1970, pp. 421.
- [3] A. Linan, "The Asymptotic structure of counterflow diffusion flame for large activation energies," *Acta Astronautica* 1, 1974, pp. 1107-1039.
- [4] 김종수, "활성화에너지점근법의 재고찰 (I) - 확산화염의 준정상소화조건," *한국연소학회지* 9-2, 2004, pp. 1-99.
- [5] A. Linan and F. A. Williams, "Fundamental Aspects of Combustion," *Oxford University*

- Press, 1993.
- [6] C. K. Law, B. H. Chao and A. Umemura, "On closure in activation energy asymptotics of premixed flames," *Combust. Sci. Technol.* 88, 1993, pp. 59-88.
- [7] J. S. Kim and S. R. Lee, "On closure of activation-energy asymptotics in the premixed-flame regime," *KSME Int. J.* 12-3, 1998, pp. 473-478.
- [8] N. Peters, "On the stability of Linan's premixed flame regime," *Combust. Flame* 33, 1978, pp. 315.
- [9] J. S. Kim, "On the onset condition of fast-time instability in Linan's premixed flame regime," *Combust. Theory Model.* 2, 1998, pp. 273-282.
- [10] G. Joulin, A. Linan, G. S. S. Ludford, N. Peters, and C. Schmidt-Laine, "Flames with chain-branching chain-breaking kinetics," *SIAM J. Appl. Math.* 45, 1985, pp. 420-434.
- [11] N. Peters and F. A. Williams, "The asymptotic structure of stoichiometric methane-air flames," *Combust. Flame* 68, 1987, pp. 185-207.
- [12] J. W. Dold, J. Daou and R. Weber, "Reactive-diffusive stability of premixed flames with modified Zel'dovich-Linan kinetics," *Simplicity, Rigor and Relevance in Fluid Mechanics*, F. J. Higuera, J. Jimenez and J. M. Vega Eds., CIMNE, Barcelona, 2004, pp. 47-60.